

Multilayer coating system containing a filler coating cured by high energy radiation

Patent number: DE19757082
Publication date: 1999-06-24
Inventor: LENHARD WERNER DIPL CHEM DR (DE); MAAG
KARIN DIPL CHEM DR (DE); LOEFFLER HELMUT
DIPL ING (DE)
Applicant: HERBERTS GMBH (DE)
Classification:
- international: B05D7/14; B05D1/36; B05D7/16; B05D3/06;
C09D163/10; C09D175/16; C09D167/07
- european: B05D7/00N3C, B05D3/06C5E, B05D5/00C,
B05D7/00N2E
Application number: DE19971057082 19971220
Priority number(s): DE19971057082 19971220

Abstract of DE19757082

Production of multilayer coating comprises application of a filler coating onto a substrate, optionally pre-coated with a primer and/or other coating agent followed by a top coating of a color and/or effect causing base paint layer and a transparent clear lacquer or a top coating of a pigmented single lacquer top coat. Production of multilayer coating comprises application of a filler coating onto a substrate, optionally pre-coated with a primer and/or other coating agent followed by a top coating of a color and/or effect causing base paint layer and a transparent clear lacquer or a top coating of a pigmented single lacquer top coat. The filler coating either (a) solely contains a binding agent curable by radical and/or cationic polymerisation or (b) contains a radical and/or cationic polymerizable binding agent together with a chemically crosslinkable binding agent, cured by means of high energy radiation.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 57 082 A 1**

⑤ Int. Cl.⁶:
B 05 D 7/14
B 05 D 1/36
B 05 D 7/16
B 05 D 3/06
C 09 D 163/10
C 09 D 175/16
C 09 D 167/07

⑲ Aktenzeichen: 197 57 082.8
⑳ Anmeldetag: 20. 12. 97
㉑ Offenlegungstag: 24. 6. 99

DE 197 57 082 A 1

⑦① Anmelder:
Herberts GmbH, 42285 Wuppertal, DE

⑦④ Vertreter:
Türk, Gille, Hrabal, 40593 Düsseldorf

⑦② Erfinder:
Maag, Karin, Dipl.-Chem. Dr., 42277 Wuppertal, DE;
Löffler, Helmut, Dipl.-Ing., 50321 Brühl, DE;
Lenhard, Werner, Dipl.-Chem. Dr., 42109 Wuppertal, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Verfahren zur mehrschichtigen Lackierung von Substraten

⑤⑦ Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Lackierung, bei dem auf ein gegebenenfalls mit einem Grundierungs- und/oder weiteren Beschichtungsmitteln vorbeschichtetes Substrat ein Füllerbeschichtungsmittel aufgebracht und anschließend eine Deckbeschichtung aus einer farb- und/oder effektgebenden Basislackschicht und einer transparenten Klarlackschicht oder eine Deckbeschichtung aus einem pigmentierten Einschichtdecklack appliziert wird, bei dem als Füllerbeschichtungsmittel ein solches verwendet wird, das entweder ausschließlich durch radikalische und/oder kationische Polymerisation härtbare Bindemittel enthält, wobei diese Bindemittel mittels energiereicher Strahlung gehärtet werden, oder das durch radikalische und/oder kationische Polymerisation härtbare Bindemittel enthält, wobei diese Bindemittel mittels energiereicher Strahlung gehärtet werden und das zusätzlich chemisch vernetzende Bindemittel enthält.

DE 197 57 082 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur mehrschichtigen Lackierung, insbesondere Reparaturlackierung von Substraten mit einer Füllerschicht und einer Decklackschicht, welches insbesondere Anwendung findet auf dem Gebiet der Fahrzeug- und Fahrzeugteilelackierung.

Mehrschichtige Fahrzeugreparaturlackierungen bestehen im allgemeinen aus einer auf gegebenenfalls vorbeschichtete Substrate aufgetragenen Füllerschicht und einer Deckbeschichtung aus einer farb- und/oder effektgebenden Basislackschicht und einer transparenten Klarlackschicht. Es kann sich jedoch auch um eine Deckbeschichtung aus einem pigmentierten Einschichtdecklack handeln.

Aus ökologischen Gründen ist man bestrebt, auch in der Fahrzeugreparaturlackierung die Lösemittlemission der Beschichtungsmittel zu reduzieren. So sind bereits für nahezu alle Lackschichten wäßrige oder sogenannte High-solid-Beschichtungsmittel entwickelt worden. Für den Füller- und Grundierungsbereich sind beispielsweise zweikomponentige Wasserlacke auf Basis von hydroxyfunktionellen Bindemitteln und Polyisocyanathärtern sowie auf Basis von Epoxid/Polyamin-Systemen bekannt. Die mit diesen Lacken erhaltenen Beschichtungen entsprechen jedoch in mehreren Punkten noch nicht dem Eigenschaftsniveau konventioneller lösemittelbasierender Füller bzw. Grundierungen. Beispielsweise ist bei den Wasserfüllern die Schleifbarkeit noch unzureichend, und es gibt Probleme, bei höheren Schichtdicken eine blasenfreie Applikation zu gewährleisten. Außerdem muß beim Einsatz von Wasserlacken generell eine verlängerte Trockenzeit in Kauf genommen werden, was die Effektivität beispielsweise in einer Lackierwerkstatt beeinträchtigt.

Es ist bereits bekannt, in der Fahrzeuglackierung mittels energiereicher Strahlung härtbare Beschichtungsmittel einzusetzen.

So beschreibt die US-A-4 668 529 ein mittels UV-Strahlung härtbares Einkomponenten (1K)-Füllerbeschichtungsmittel für die Reparaturlackierung. Als UV-härtbare Komponenten werden lediglich sogenannte Reaktivverdünner eingesetzt. Es handelt sich um Tripropylenglykoltriacrylat und Trimethylpropantriacrylat. Zusätzlich ist ein physikalisch trocknendes Epoxidharz auf Basis eines Bisphenol A-Diglycidylethers enthalten.

In der EP-A-000 407 werden strahlenhärtbare Überzugsmittel beschrieben auf Basis eines mit Acrylsäure veresterten OH-funktionellen Polyesterharzes, einer Vinylverbindung, eines Photoinitiators und eines Polyisocyanates. In einem 1. Härtungsschritt erfolgt die Strahlenhärtung mittels UV-Licht und in einem 2. Härtungsschritt erhält der Überzug durch die OH/NCO-Vernetzung seine Endhärte. Der 2. Härtungsschritt kann bei 130–200°C oder über mehrere Tage bei Raumtemperatur erfolgen. Die Endhärte wird erst nach mehreren Tagen erreicht.

In der EP-A-247 563 werden mittels UV-Strahlung härtbare Klarlacke beschrieben auf Basis einer poly(meth)acryloylfunktionellen Verbindung, eines Polyolmono(meth)acrylates, eines Polyisocyanates, eines Lichtstabilisators und eines Photoinitiators. Ein Teil der strahlenhärtbaren Bindemittel enthält hier noch Hydroxyfunktionen, die mit dem vorhandenen Polyisocyanat reagieren können und eine zusätzliche Härtungsmöglichkeit bieten.

Die EP-A-540 884 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer Mehrschichtlackierung für die Kraftfahrzeugserienlackierung durch Auftrag einer Klarlackschicht auf eine getrocknete oder vernetzte Basislackschicht, wobei das Klarlackbeschichtungsmittel durch radikalische und/oder kationische Polymerisation härtbare Bindemittel enthält, und die Härtung mittels energiereicher Strahlung durchgeführt wird. Nach Bestrahlung der Klarlackschicht erfolgt der Einbrennprozeß, wobei Basislack und Klarlack gemeinsam bei z. B. 80–160°C eingebrannt werden.

Aufgabe der Erfindung war es, ein Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Lackierung, insbesondere Reparaturlackierung bereitzustellen, welches es ermöglicht, umweltfreundliche Füllerbeschichtungsmittel auch in hohen Schichtdicken und mit hoher Pigmentierung problemlos zu applizieren. Die erhaltenen Beschichtungen sollen rasch und vollständig durchhärten und nach kurzer Trockenzeit gut schleifbar sein sowie sehr gute Zwischenschichthaftung, guten Decklackstand und zufriedenstellende Chemikalien-, Benzin- und Wasserfestigkeit gewährleisten.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Lackierung, bei dem auf ein gegebenfalls mit einem Grundierungs- und/oder weiteren Beschichtungsmitteln vorbeschichtetes Substrat ein Füllerbeschichtungsmittel aufgebracht und anschließend eine Deckbeschichtung aus einer farb- und/oder effektgebenden Basislackschicht und einer transparenten Klarlackschicht oder eine Deckbeschichtung aus einem pigmentierten Einschichtdecklack appliziert wird, dadurch gekennzeichnet, daß als Füllerbeschichtungsmittel ein solches verwendet wird, das entweder ausschließlich durch radikalische und/oder kationische Polymerisation härtbare Bindemittel enthält, wobei diese Bindemittel mittels energiereicher Strahlung gehärtet werden, oder das durch radikalische und/oder kationische Polymerisation härtbare Bindemittel enthält, wobei diese Bindemittel mittels energiereicher Strahlung gehärtet werden und das zusätzlich chemisch vernetzende Bindemittel enthält.

Es war überraschend und aus dem Stand der Technik nicht herleitbar, daß die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Mehrschichtlackierungen das gleiche, für eine Lackierung erforderliche, hohe Eigenschaftsniveau zeigen, wie es bisher mit den üblichen bewährten aber lösemittelbasierenden Lacken, insbesondere Reparaturlacken, erzielt wurde. Das betrifft insbesondere solche Eigenschaften wie Schleifbarkeit, Decklackstand, Wasser- und Chemikalienbeständigkeit. Außerdem wurde überraschend gefunden, daß der erfindungsgemäße Mehrschichtaufbau bezüglich Zwischenschichthaftung sowie rascher und vollständiger Durchhärtung auch in hohen Schichtdicken und bei hoher Pigmentierung einem üblichen Reparaturlackaufbau noch überlegen ist.

Bei den im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Füllerbeschichtungsmitteln handelt es sich um Beschichtungsmittel, die mittels energiereicher Strahlung über eine radikalische und/oder kationische Polymerisation vernetzen. Es kann sich dabei um festkörperreiche wäßrige oder lösemittelhaltige Systeme handeln, beispielsweise mit einem Festkörpergehalt von 50 bis 95 Gew.-% (bei wäßrigen wie auch konventionellen, lösemittelhaltigen Systemen). Die Systeme können jedoch auch als 100%ige Beschichtungsmittel, die ohne Lösungsmittel und ohne Wasser appliziert werden können, vorliegen.

Als mittels energiereicher Strahlung härtbare Bindemittel können im erfindungsgemäßen Verfahren alle üblichen strahlenhärtbaren Bindemittel oder deren Mischungen eingesetzt werden, die dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben sind. Es handelt sich entweder um durch radikalische oder durch kationische Polymerisation vernetzbare

Bindemittel. Bei ersteren entstehen durch Einwirkung von energiereicher Strahlung auf die Photoinitiatoren Radikale, die dann die Vernetzungsreaktion auslösen. Bei den kationisch härtenden Systemen werden durch die Bestrahlung aus Initiatoren Lewis-Säuren gebildet, die dann ihrerseits die Vernetzungsreaktion auslösen.

Bei den radikalisch härtenden Bindemitteln kann es sich z. B. um Prepolymere, wie Poly- oder Oligomere, die radikalisch polymerisierbare olefinische Doppelbindungen im Molekül aufweisen, handeln. Beispiele für Prepolymere oder Oligomere sind (meth)acrylfunktionelle (Meth)acrylpolymere, Epoxidharz(meth)acrylate, Polyester(meth)acrylate, Polyether(meth)acrylate, Polyurethan(meth)acrylate,, Amino(meth)acrylate, Silikon(meth)acrylate, Melamin(meth)acrylate, ungesättigte Polyurethane oder ungesättigte Polyester. Die zahlenmittlere Molmasse (M_n) dieser Verbindungen liegt bevorzugt bei 200 bis 10 000. Bevorzugt sind durchschnittlich 2–20 radikalisch polymerisierbare olefinische Doppelbindungen im Molekül enthalten. Bevorzugt werden jeweils aliphatische und/oder cycloaliphatische (Meth)acrylate eingesetzt. Besonders bevorzugt sind (cyclo)aliphatische Polyurethan(meth)acrylate, Polyester(meth)acrylate und Epoxy(meth)acrylate. Die Bindemittel können einzeln oder im Gemisch eingesetzt werden.

Die Prepolymere können in Kombination mit Reaktivverdünnern, d. h. reaktiven polymerisierbaren flüssigen Monomeren, vorliegen. Die Reaktivverdünner werden im allgemeinen in Mengen von 1–50 Gew.-%, bevorzugt 5–30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von Prepolymer und Reaktivverdünner, eingesetzt. Die Reaktivverdünner können mono-, di- oder polyungesättigt sein. Beispiele für monoungesättigte Reaktivverdünner sind: (Meth)acrylsäure und deren Ester, Maleinsäure und deren Halbesther, Vinylacetat, Vinylether, substituierte Vinylharnstoffe, Styrol, Vinyltoluol. Beispiele für diungesättigte Reaktivverdünner sind: Di(meth)acrylate wie Alkylenglykol-di(meth)acrylat, Polyethylenglykoldi(meth)acrylat, 1,3-Butandiol-di(meth)acrylat, Vinyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat, Divinylbenzol, Dipropylenglykol-di(meth)acrylat, Hexandiol-di(meth)acrylat. Beispiele für polyungesättigte Reaktivverdünner sind: Glycerintri(meth)acrylat, Trimethylolpropan-tri(meth)acrylat, Pentaerythrit-tri(meth)acrylat, Pentaerythritetra(meth)acrylat. Die Reaktivverdünner können einzeln oder im Gemisch eingesetzt werden. Bevorzugt werden als Reaktivverdünner Diacrylate wie z. B. Dipropylenglykoldiacrylat, Tripropylenglykoldiacrylat und/oder Hexandiol-di(meth)acrylat eingesetzt.

Als Bindemittel für kationisch polymerisierbare Systeme können die üblichen dem Fachmann bekannten und in der Literatur beschriebenen Bindemittel eingesetzt werden. Es kann sich dabei beispielsweise um polyfunktionelle Epoxyoligomere, die mehr als zwei Epoxygruppen im Molekül enthalten, handeln. Es handelt sich beispielsweise um Polyalkylenglykoldiglycidylether, hydrierte Bisphenol-A-Glycidylether, Epoxyurethanharze, Glycerintriglycidylether, Diglycidylhexahydrophthalat, Diglycidylester von Dimersäuren, epoxidierte Derivate des (Methyl)cyclohexens, wie z. B. 3,4-Epoxy-cyclohexyl-methyl(3,4-epoxycyclohexan)carboxylat oder epoxidiertes Polybutadien. Das Zahlenmittel der Molmasse der Polyepoxidverbindungen liegt bevorzugt unter 10 000. Es können auch Reaktivverdünner, wie z. B. Cyclohexenoxid, Butenoxid, Butandioliglycidylether oder Hexandioliglycidylether, eingesetzt werden.

Die unter Strahleneinwirkung härtenden Bindemittelsysteme enthalten Photoinitiatoren. Geeignete Photoinitiatoren sind beispielsweise solche, die im Wellenlängenbereich von 190 bis 600 nm absorbieren.

Beispiele für Photoinitiatoren für radikalisch härtende Systeme sind Benzoin und -derivate, Acetophenon, und -derivate, wie z. B. 2,2-Diacetoxyacetophenon, Benzophenon und -derivate, Thioxanthon und -derivate, Anthrachinon, 1-Benzoylcyclohexanol, phosphororganische Verbindungen, wie z. B. Acylphosphinoxide. Die Photoinitiatoren werden beispielsweise in Mengen von 0,1–7 Gew.-%, bevorzugt 0,5–5 Gew.-% eingesetzt, bezogen auf die Summe von radikalisch polymerisierbaren Prepolymeren, Reaktivverdünnern und Photoinitiatoren. Die Photoinitiatoren können einzeln oder in Kombination eingesetzt werden. Außerdem können weitere synergistische Komponenten, z. B. tertiäre Amine, eingesetzt werden.

Photoinitiatoren für kationisch härtende Systeme sind Substanzen, die als Oniumsalze bekannt sind, welche unter Strahleneinwirkung photolytisch Lewis-Säuren freisetzen. Beispiele hierfür sind Diazoniumsalze, Sulfoniumsalze oder Jodoniumsalze. Bevorzugt sind Triarylsulfoniumsalze. Die Photoinitiatoren für kationisch härtende Systeme können in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Summe von kationisch polymerisierbaren Prepolymeren, Reaktivverdünnern und Initiatoren, einzeln oder als Gemische eingesetzt werden.

Zur Herstellung der mittels energiereicher Strahlung, beispielsweise gepulster Strahlung, härtbaren Füllerbeschichtungsmittel können verschiedene radikalisch härtende Systeme, verschiedene kationisch härtende Systeme oder radikalisch und kationisch härtende Systeme miteinander kombiniert werden. Bevorzugt werden radikalisch härtende Systeme eingesetzt. Bevorzugte radikalisch härtende Bindemittel sind Epoxid(meth)acrylate, Polyurethan(meth)acrylate, Polyester(meth)acrylate und (meth)acrylfunktionelle Poly(meth)acrylate. Besonders bevorzugt sind aromatische Epoxid(meth)acrylate. Die beispielhaft genannten mittels energiereicher Strahlung härtbaren Bindemittel sind im allgemeinen als Handelsprodukte erhältlich.

Erfindungsgemäß können die mittels energiereicher Strahlung härtbaren Füllerbeschichtungsmittel ausschließlich mittels energiereicher Strahlung härtbare Bindemittel enthalten, sie können jedoch auch neben den mittels energiereicher Strahlung härtbaren Bindemitteln noch andere chemisch vernetzende Bindemittel enthalten. Als chemisch vernetzende Bindemittel können beispielsweise beliebige zweikomponentige Bindemittelsysteme auf Basis einer hydroxyfunktionellen und einer isocyanatfunktionellen Komponente, einer hydroxyfunktionellen und einer Anhydridkomponente, einer Polyamin- und einer Epoxidkomponente oder einer Polyamin- und einer acryloylfunktionellen Komponente eingesetzt werden. Bei den zusätzlich einsetzbaren Bindemitteln kann es sich um solche auf wässriger oder Lösemittelbasis handeln. Werden in den Füllerbeschichtungsmitteln neben den strahlenthärtenden Bindemitteln noch andere chemisch vernetzende Bindemittel eingesetzt, dann können bevorzugt solche auf Basis einer hydroxyfunktionellen und einer isocyanatfunktionellen Komponente oder einer Polyamin- und einer Epoxidkomponente eingesetzt werden. Der Anteil an chemisch vernetzenden Bindemitteln kann beispielsweise bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf das UV-härtbare Bindemittel, betragen.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Füllerbeschichtungsmittel können Füllstoffe und Pigmente enthalten. Es handelt sich dabei um die üblichen in der Lackindustrie einsetzbaren Füllstoffe und organischen oder anorganischen farbgebenden und/oder Korrosionsschutzpigmente. Beispiele für Pigmente sind Titandioxid, mikronisiertes Titandioxid, Eisenoxidpigmente, Ruß, Azopigmente, Zinkphosphat. Beispiele für Füllstoffe sind Siliciumdioxid, Aluminiumsilikat, Bariumsulfat und Talkum. Zur Verbesserung von Härte und Schleifbarkeit können vorteilhaft auch UV-härtbare

Pigmente und/oder Füllstoffe eingesetzt werden. Es handelt sich hierbei um Pigmente und/oder Füllstoffe, die mit mittels UV-Strahlung härtbaren Verbindungen, z. B. mit acrylfunktionellen Silanen, gecoated sind und in den Strahlenhärtungsprozeß mit einbezogen werden.

- Die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Füllerbeschichtungsmittel können lackübliche Additive enthalten.
- 5 Bei den Additiven handelt es sich um die üblichen auf dem Lacksektor einsetzbaren Additive. Beispiele für solche Additive sind Verlaufsmittel, z. B. auf der Basis von (Meth)acryl-Homopolymerisaten oder Silikonölen, Antikratemittel, Antischaummittel, Katalysatoren, Haftvermittler. Die Additive werden in üblichen, dem Fachmann geläufigen Mengen eingesetzt.

- Die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Füller können lösemittelfrei formuliert werden. Ihr Festkörpergehalt beträgt dann 100 Gew.-%. Die Füller können jedoch auch geringe Mengen organische Lösemittel und/oder Wasser enthalten. Bei den Lösemitteln handelt es sich um übliche lacktechnische Lösemittel. Diese können aus der Herstellung der Bindemittel stammen oder werden separat zugegeben. Beispiele für solche Lösemittel sind ein- oder mehrwertige Alkohole, z. B. Propanol, Butanol, Hexanol; Glykolether oder -ester, z. B. Butylglykol, Butyldiglykol, Diethylenglykoldialkylether, Dipropylenglykoldialkylether, Ethylglykolacetat, Butylglykolacetat, Butyldiglykolacetat, Ester, wie z. B.
- 10 Butylacetat, Isobutylacetat, Amylacetat, Glykole, z. B. Ethylenglykol, Propylenglykol und deren Oligomere, Alkylpyrrolidone, z. B. N-Methylpyrrolidon sowie Ketone, z. B. Methylethylketon, Aceton, Cyclohexanon; aromatische oder aliphatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Toluol, Xylol oder lineare oder verzweigte aliphatische C6-C12-Kohlenwasserstoffe.

- Der Auftrag der Füllerschicht erfolgt im erfindungsgemäßen Verfahren auf ein gegebenenfalls vorbeschichtetes Substrat. Bevorzugte Substrate sind Metall- oder Kunststoffsubstrate. Die Füller können auf übliche Grundierungs- oder weitere Zwischenschichten, wie sie für die Mehrschichtlackierung auf dem Kraftfahrzeugsektor verwendet werden, appliziert werden. Sie können auf eine im Rahmen der Fahrzeugreparaturlackierung bereits vorbeschichtete bzw. vorbehandelte Fahrzeugkarosserie bzw. deren Teile aufgebracht werden, sie können jedoch auch auf Altlackierungen aufgebracht werden. Die Applikation kann nach den bekannten Methoden, bevorzugt mittels Spritzauftrag, erfolgen.

- Die Füller können beispielsweise auf übliche lösemittel- oder wasserbasierende Spachtel, Grundierungen, Haftprimer oder weitere Zwischenschichten, wie sie für die Fahrzeugreparaturlackierung üblich sind, oder auf Altlackierungen, wie z. B. KTL-Untergründe, aufgebracht werden. Die Untergründe bzw. Lackschichten, auf die die Füllerschicht aufgebracht wird, können dabei bereits ausgehärtet oder vorgetrocknet sein. Als für die Reparaturlackierung übliche Spachtel, Grundierungen oder Primer kommen beispielsweise solche in Frage auf Basis peroxidhärtender ungesättigter Polyester, säurehärtender Polyvinylbutyrale, physikalisch trocknender Bindemittel, z. B. Polyurethane oder Acrylate, sowie zweikomponentiger vernetzender Bindemittel, z. B. auf Basis einer Epoxid- und einer Polyaminkomponente oder Polyisocyanat- und einer Hydroxykomponente.

- Nach Applikation des Füllers auf einen der vorstehend genannten Untergründe wird die Füllerschicht, gegebenenfalls nach einer kurzen Ablüftphase, energiereicher Strahlung, bevorzugt UV-Strahlung, ausgesetzt. Die Ablüftphase kann dabei beispielsweise mit üblichen W-Strahlern minimiert werden. Bevorzugt sind UV-Strahlungsquellen mit Emissionen im Wellenlängenbereich von 180 bis 420 nm, insbesondere von 200 bis 400 nm. Beispiele für derartige UV-Strahlungsquellen sind gegebenenfalls dotierte Quecksilberhochdruck-, mitteldruck- und niederdruckstrahler, Gasentladungsröhren, wie z. B. Xenonniederdrucklampen, gepulste und ungepulste UV-Laser, UV-Punktstrahler, wie z. B. UV-emittierende Dioden und Schwarzlichtröhren. Bevorzugt erfolgt die Bestrahlung mit gepulster UV-Strahlung. Als Strahlungsquelle werden dann besonders bevorzugt sogenannte Hochenergieelektronen-Blitzeinrichtungen (kurz UV-Blitzlampen) eingesetzt.

- Bevorzugte UV-Blitzlampen emittieren Licht einer Wellenlänge von 200 bis 900 nm mit einem Maximum bei etwa 300 bis 500 nm. Die UV-Blitzlampen enthalten bevorzugt eine Mehrzahl von Blitzröhren, beispielsweise mit inertem Gas, wie Xenon, gefüllte Quarzröhren. Die UV-Blitzlampen sollen an der Oberfläche des zu härtenden Überzuges eine Beleuchtungsstärke von mindestens 10 Megalux, bevorzugt von 10 bis 80 Megalux pro Blitzentladung bewirken. Die Energie pro Blitzentladung soll bevorzugt 1 bis 10 kJoule betragen. Bei den UV-Blitzlampen handelt es sich bevorzugt um transportable Einrichtungen, die direkt vor einer auszubessernden Schädelle positioniert werden können. Je nach den Gegebenheiten können ein oder mehrere UV-Blitzlampen eingesetzt werden. Einsetzbare UV-Blitzlampen sind beispielsweise beschrieben in den WO-A-9411123 und in der EP-A-525 340. UV-Blitzlampen sind im Handel erhältlich.

- Die Trocknung bzw. Härtung der Füllerschicht kann durch eine Mehrzahl aufeinanderfolgender Blitzentladungen erfolgen. Bevorzugt werden 1 bis 40 aufeinanderfolgende Blitzentladungen ausgelöst. Der Abstand der UV-Blitzlampe zur zu bestrahlenden Substratoberfläche kann dabei 5–50 cm, bevorzugt 10–25 cm, besonders bevorzugt 15–20 cm betragen. Die Abschirmung der UV-Lampen zur Vermeidung von Strahlungsaustritt kann dabei z. B. durch Verwendung eines entsprechend ausgekleideten Schutzgehäuses um die transportable Lampeneinheit oder mit Hilfe anderer, dem Fachmann bekannter Sicherheitsmaßnahmen, erfolgen.

- Die Bestrahlungsdauer liegt insgesamt im Bereich weniger Sekunden, beispielsweise im Bereich von 3 Millisekunden bis 400 Sekunden, bevorzugt von 4–160 Sekunden, je nach Anzahl der gewählten Blitzentladungen. Die Blitze können beispielsweise ca. alle 4 s ausgelöst werden. Die UV-Blitzlampen sind jederzeit sofort einsetzbar, d. h. sie bedürfen keiner Einbrennzeit und können zwischen zwei zeitlich etwas auseinanderliegenden Härtungs- bzw. Bestrahlungsvorgängen ausgeschaltet bleiben, ohne daß beim erneuten Bestrahlungsvorgang durch die Einbrennphase Zeiteinbußen auftreten.

- Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt, darin, daß in einem Arbeitsgang hohe Schichtdicken aufgebracht werden können (ohne Zwischenschleifen) und daß auch bei hoher Pigmentierung der Füller, beispielsweise bei einer Pigment-Volumenkonzentration (PVK) von 30 bis 45% und mehr, Überzüge mit Schichtdicken von beispielsweise 200 bis 400, bevorzugt 300 bis 400 µm aufgebracht werden können, die schnell und vollständig durchhärteten und gut schleifbar sind. Um die rasche Durchhärtung auch bei hoher Pigmentierung zu gewährleisten kann so vorgegangen werden, daß das Füllerbeschichtungsmittel in mehreren, bevorzugt zwei, Spritzgängen appliziert wird und nach dem ersten Spritzgang bzw. nach jedem weiteren Spritzgang, wenn insgesamt mehr als zwei Spritzgänge erfolgen, jeweils eine

Zwischenbestrahlung ausgelöst wird. So werden z. B. in einem 1. Spritzgang beispielsweise 100 bis 200 µm Schichtdicke aufgebracht. Mit z. B. 2 bis 5 Blitzen erfolgt eine Zwischenhärtung, anschließend wird in einem 2. Spritzgang eine weitere Schicht von z. B. 100–200 µm aufgebracht und es erfolgt mit der erforderlichen Anzahl von Blitzentladungen die vollständige Härtung.

Sind in den erfindungsgemäß einsetzbaren Füllerbeschichtungsmitteln neben den strahlenhärtbaren Bindemitteln weitere chemisch vernetzbare Bindemittel enthalten, so reichen die mittels der UV-Bestrahlung (UV-Blitzlampe) erzeugten Temperaturen auf der Beschichtung im allgemeinen aus, die zusätzlichen vernetzbaren Bindemittel zu härten. Ein separater Härtungsvorgang ist nicht erforderlich.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Füllerbeschichtungsmittel können als Schleiffüller, Grundierfüller oder naß-in-naß-Füller formuliert bzw. eingesetzt werden.

Nach teilweiser oder vollständiger Härtung der Füllerschicht oder naß-in-naß wird im erfindungsgemäßen Verfahren auf die Füllerschicht eine Deckbeschichtung aus einer farb- und/oder effektgebenden Basislackschicht und einer transparenten Klarlackschicht oder eine Deckbeschichtung aus einem pigmentierten Einschichtdecklack aufgebracht.

Für die Basislack/Klarlack-Deckbeschichtung einsetzbare farb- und/oder effektgebende Basislacke sind alle in der Fahrzeuglackierung, insbesondere der Reparaturlackierung, üblichen und dem Fachmann bekannten lösemittel- oder wasserbasierenden Basislacke geeignet. Beispiele für lösemittelbasierende Basislacke sind solche auf Basis von Polyacrylat- und/oder Polyesterharzen, gegebenenfalls in Kombination mit Melaminharzen und Celluloseestern. Beispiele für Wasserbasislacke sind solche auf Basis physikalisch trocknender Polyurethan-, Polyurethan/harnstoff-, Polyester-, Polyesterurethan- und/oder Polyacrylatharze sowie deren Modifizierungen, wie z. B. acrylierter oder siliziummodifizierter Polyurethan- und/oder Polyesterharze. Weiterhin kommen Wasserbasislacke aus chemisch vernetzenden Bindemittelkomponenten, z. B. aus hydroxylgruppenhaltigen Bindemitteln und Polyisocyanatvernetzern, in Frage.

Die Härtung der Basislackschicht kann bei Raumtemperatur oder forciert bei beispielsweise 40–80°C erfolgen. Die Basislackschicht kann jedoch auch naß-in-naß, gegebenenfalls nach einer kurzen Ablüftphase mit einem Klarlack überlackiert und dann gemeinsam mit dem Klarlack gehärtet werden.

Eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, als Basislack einen solchen einzusetzen, der mittels energiereicher Strahlung härtbare Bindemittel enthält. Bei den mittels energiereicher Strahlung härtbaren Bindemitteln handelt es sich beispielsweise um die vorstehend bei der Beschreibung der Füllerbeschichtungsmittel bereits genannten Bindemittel. Bevorzugt werden im Basislack in diesem Fall jedoch aliphatische Polyurethan(meth)acrylate und/oder aliphatische (meth)acrylfunktionelle Poly(meth)acrylate eingesetzt.

Eine Härtung kann dann, wie vorstehend für den Füller beschrieben, mit einer UV-Strahlungsquelle erfolgen. Dabei kann der Basislack naß-in-naß auf die Füllerschicht (naß-in-naß-Füller) aufgebracht werden und Füller- und Basislackschicht werden gemeinsam in einem Arbeitsschritt der Strahlung ausgesetzt. Gegebenenfalls kann eine kurze Zwischenbestrahlung der Füllerschicht erfolgen. Es kann jedoch auch, insbesondere bei hohen Schichtdicken und hoher Pigmentierung des Füllers, zunächst die Füllerschicht vollständig mittels UV-Strahlung ausgehärtet werden (Schleiffüller), gegebenenfalls in mehreren Bestrahlungsschritten, und anschließend die separate Härtung der Basislackschicht mit UV-Strahlung erfolgen.

Für die Basislack/Klarlack-Deckbeschichtung einsetzbare Klarlacke sind alle in der Fahrzeuglackierung, insbesondere der Reparaturlackierung üblichen und dem Fachmann bekannten lösemittel- oder wasserbasierenden Klarlacke geeignet. Beispiele hierfür sind lösemittelbasierende oder wässrige Klarlacke auf Basis hydroxylgruppenhaltiger und/oder aminogruppenhaltiger Bindemittel und Polyisocyanatvernetzer sowie auf Basis aminogruppenhaltiger und acryloylgruppenhaltiger Bindemittel. Die Härtung der Klarlackschicht kann bei Raumtemperatur oder forciert bei beispielsweise 40–80°C erfolgen.

Eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, einen Mehrschichtaufbau zu erstellen, der auf einem strahlenhärtbaren Füller, einem physikalisch trocknenden oder chemisch vernetzenden, nicht auf strahlenhärtbaren Bindemitteln basierenden, Basislack und einem Klarlack der mittels energiereicher Strahlung härtbare Bindemittel enthält, basiert. In diesem Fall kann der Basislack auf den vollständig ausgehärteten Füller aufgebracht werden und nach Härtung des Basislackes oder nach kurzer Zwischentrocknung des Basislackes, gegebenenfalls durch IR-Strahlung forciert, kann der strahlenhärtende Klarlack aufgebracht werden. Anschließend erfolgt die Bestrahlung mit UV-Strahlen. Der Klarlack kann in diesem Fall die üblichen strahlenhärtbaren Bindemittel enthalten, wie sie vorstehend bereits bei der Beschreibung der Füllerbeschichtungsmittel genannt wurden. Bevorzugt werden dabei aliphatische Polyurethan(meth)acrylate und/oder aliphatische acrylfunktionelle Poly(meth)acrylate eingesetzt.

Es besteht weiterhin noch die Möglichkeit, auf die gehärtete oder zwischengehärtete Füllerschicht, oder auch naß-in-naß, einen üblichen lösemittel- oder wasserbasierenden pigmentierten Einschichtdecklack aufzubringen.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man in kurzer Zeit Mehrschichtüberzüge mit großer Härte, hoher Kratzfestigkeit sowie sehr guter Chemikalien- und Wasserbeständigkeit. Die einzelnen Lackschichten zeigen eine sehr gute Zwischenschichthaftung, und Anlöserresistenz gegenüber darunter bzw. darüberliegenden Lackschichten. Auch sehr dicke Füllerschichten können in einem Spritzgang blasenfrei appliziert werden und trocknen rasch. Auch hoch pigmentierte Füller können in hohen Schichtdicken aufgebracht werden und zeigen eine rasche und vollständige Durchhärtung. Die Füllerbeschichtungen sind nach kurzer Trockenzeit gut schleifbar. Sie zeigen einen sehr guten Decklackstand.

Die Überzüge entsprechen ansonsten den Anforderungen an einen Lackaufbau, z. B. einen Reparaturlackaufbau, auf dem Gebiet der Fahrzeuglackierung, wobei die Trocknung bzw. Härtung der Überzüge im Vergleich zu in üblicher Weise getrockneten bzw. gehärteten Lackaufbauten in sehr verkürzter Zeit erfolgen kann.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann vorteilhaft eingesetzt werden in der Fahrzeugreparaturlackierung, insbesondere zur Reparaturlackierung von Fahrzeugteilen, kleineren Schadstellen und zum Spotrepair.

Die Erfindung soll an Hand des folgenden Beispiels erläutert werden.

DE 197 57 082 A 1

Beispiel

Herstellung eines Füllers

- 5 Folgende Komponenten wurden miteinander vermischt und mittels Schnellrührer einige Minuten dispergiert (alle Angaben beziehen sich auf das Gewicht):
131 Teile eines handelsüblichen aromatischen Epoxyacrylates
56 Teile Hexandioldiacrylat
9 Teile eines handelsüblichen Haftvermittlers
10 127 Teile handelsüblicher Schwerspat
126 Teile handelsübliches Kaolin
6,1 Teile einer Mischung handelsüblicher Photoinitiatoren (Arylphosphinoxid und Acetophenonderivat)
113 Teile Butylacetat

15 Erstellung eines Mehrschichtaufbaus

- Der vorstehend hergestellte Füller wird auf KTL-beschichtete Bleche aufgebracht. In einem Arbeitsgang wird eine Füllerschicht in einer resultierenden Trockenfilmschichtdicke von etwa 300 µm aufgebracht und nach kurzem Ablüften bei Raumtemperatur wird die Füllerschicht der Bestrahlung durch eine UV-Blitzlampe (3500 Ws) ausgesetzt. Es wird
20 mit 30 Blitzen (etwa 120 s) bestrahlt. Anschließend wird der Füller geschliffen und ein lösemittelbasierender üblicher pigmentierter 2K-Decklack auf Basis Acrylat/Polyisocyanat überlackiert.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

DE 197 57 082 A 1

Ergebnisse der lacktechnischen Untersuchungen

Eigenschaft	erfindungsgemäßer Mehrschichtaufbau	Vergleichs- Mehrschichtaufbau (1)	
Feucht/Warm-Test (2) (3)	0/0		10
Haftung (4)	0-1		
Haftung (4) nach Feucht/Warm-Test (2)	0-1		15
Schleifbarkeit des Füllers	i.O.	i.O.	20
Decklackstand	i.O.	i.O.	25

(1) Zum Vergleich wurde in dem oben beschriebenen Reparaturlackaufbau der UV-Füller durch einen üblichen lösemittelbasierenden 2K-Polyurethan-Füller ersetzt.

(2) Feucht/Warm-Test nach DIN 50017

(3) Beurteilung der Blasenbildung nach DIN 53209

(4) Gitterschnitt in Anlehnung an DIN 53151

i.O. : in Ordnung

Die Ergebnisse zeigen, daß der erfindungsgemäße Mehrschichtaufbau bezüglich Schleifbarkeit und Decklackstand dem guten Niveau eines üblichen Reparaturlackaufbaus mit einem lösemittelbasierenden 2K-Füller entspricht. Bei vergleichbaren hohen Füllerschichtdicken von beispielsweise 300 µm und ohne Zwischenschleifen ist der erfindungsgemäße Mehrschichtaufbau bezüglich der Haftung auf verschiedenen Untergründen einem üblichen Reparaturlackaufbau mit lösemittelbasierendem 2K-Füller sogar deutlich überlegen.

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Lackierung, bei dem auf ein gegebenenfalls mit einem Grundierungs- und/oder weiteren Beschichtungsmitteln vorbeschichtetes Substrat ein Füllerbeschichtungsmittel aufgebracht und anschließend eine Deckbeschichtung aus einer farb- und/oder effektgebenden Basislackschicht und einer transparenten Klarlackschicht oder eine Deckbeschichtung aus einem pigmentierten Einschichtdecklack appliziert wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Füllerbeschichtungsmittel ein solches verwendet wird, das entweder
 - ausschließlich durch radikalische und/oder kationische Polymerisation härtbare Bindemittel enthält, oder
 - durch radikalische und/oder kationische Polymerisation härtbare Bindemittel ausschließlich zusammen mit chemisch vernetzenden Bindemitteln enthält, wobei mittels energiereicher Strahlung gehärtet wird.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Härtung mittels gepulster UV-Strahlung erfolgt.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als durch radikalische Polymerisation härtbare

DE 197 57 082 A 1

Bindemittel aromatische Epoxidharz(meth)acrylate verwendet werden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß für die Herstellung der Basislack-schicht ein durch UV-Strahlung härtpbarer Lack verwendet wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Basislack ein üblicher chemisch vernetzender und/oder physikalisch trocknender Basislack und als Klarlack ein durch UV-Strahlung härtpbarer Klarlack verwendet werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Füllerschicht in einem Arbeitsgang in Schichtdicken von bis zu 400 µm aufgebracht wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Reparaturlackierung von Substraten durchgeführt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Reparaturlackierung von Kraftfahrzeugkarossen oder deren Teilen durchgeführt wird.